

# Misurare la Sostenibilità: norme, metodi e limiti

Dott.ssa Tiziana Gambicorti

Responsabile Sezione Distretto Industriale Toscana Stazione Sperimentale Pelli

Referente Ufficio Normazione e Sostenibilità Stazione Sperimentale Pelli

Delegato AICC per Leather Test Methods Commission (IUC) IULCTS



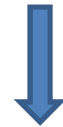
Venerdì 5 Luglio 2019

**Convegno AICC Area Toscana**

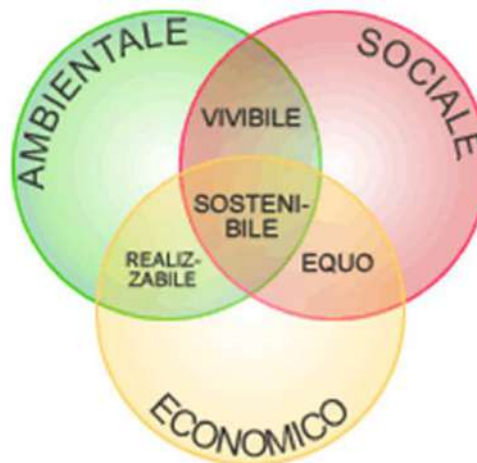
Teatro della Compagnia, Castelfranco di Sotto (Pisa)

# Sostenibilità:

*Lo sviluppo che soddisfa i bisogni della generazione presente senza ostacolare il soddisfacimento dei bisogni delle generazioni future*



*Sviluppo che offre servizi ambientali, sociali ed economici di base a tutti i membri di una comunità, senza minacciare l'operabilità dei sistemi naturali, edificato e sociale da cui dipende la fornitura di tali servizi.*



## Misurare la sostenibilità: Le norme volontarie - serie 14000

Le norme ISO serie 14000 rispecchiano, a livello internazionale, il generale consenso circa le attuali buone pratiche rivolte alla protezione dell'ambiente, applicabili a qualunque organizzazione e in qualunque parte del globo. L'intera serie ISO 14000 fornisce strumenti manageriali per le organizzazioni che vogliano porre sotto controllo i propri aspetti ed impatti ambientali e migliorare le proprie prestazioni in tale campo.

## Le norme volontarie: serie 14000

- **UNI EN ISO 14001:** Sistemi di gestione ambientale - Requisiti e guida per l'uso.  
La norma specifica i requisiti di un sistema di gestione ambientale che un'organizzazione può utilizzare per sviluppare le proprie prestazioni ambientali (EMAS)
  - Gruppo delle **UNI EN ISO 14030:** per la valutazione delle prestazioni ambientali
  - **ISO 14063:** comunicazione ambientale
- Gruppo delle **UNI EN ISO 14020:** disciplina diversi tipi di etichette e di dichiarazioni ambientali, standardizzando diversi livelli di informazione al pubblico sulle prestazioni ambientali di prodotti e servizi
- **UNI EN ISO 14040** e correlate: norma la metodologia da applicare nello studio sul ciclo di vita

# Le norme volontarie del settore conciario nell'ambito della sostenibilità

- **UNI EN 16887:2017** Cuoio - Impronta climatica ambientale - Regole per la Categoria di Prodotto (PCR) - Impronte climatiche del carbonio  
La norma fornisce un sistema per calcolare l'impronta climatica del carbonio dei cuoi definiti nella EN 15987 e venduti nello stato di semi-lavorazione o pronti per essere spediti per l'utilizzo nei processi di produzione dei prodotti di consumo
- **UNI 11427:2015** Cuoio - Criteri per la definizione delle caratteristiche di prestazione di cuoi a ridotto impatto ambientale  
La norma specifica i requisiti minimi di prodotto e i requisiti minimi ambientali del processo produttivo che devono essere soddisfatti da un cuoio per poter essere denominato a ridotto impatto ambientale.
- **UNI EN ISO 20137:2017** Cuoio - Prove chimiche - Linee guida per analizzare sostanze chimiche critiche nel cuoio  
La norma indica le linee guida per applicare i metodi di prova chimici adatti per il cuoio

# Le norme volontarie del settore conciario nell'ambito della sostenibilità

## ➤ **UNI 11427:2015** Cuoio - Criteri per la definizione delle caratteristiche di prestazione di cuoi a ridotto impatto ambientale

La norma specifica i requisiti minimi di prodotto e i requisiti minimi ambientali del processo produttivo che devono essere soddisfatti da un cuoio per poter essere denominato a ridotto impatto ambientale.

Inoltre regola l'utilizzo del termine cuoi a ridotto impatto ambientale, o cuoio ecologico, **ecopelle** o similari.

La norma prende in considerazione:

- Requisiti minimi del processo, indicatori ambientali
  - Consumi di risorse: acqua, energia elettrica, energia termica, sostanze chimiche
  - Elementi in uscita dal processo: scarichi idrici, rifiuti, emissioni in atmosfera

# Le norme volontarie del settore conciario nell'ambito della sostenibilità

- **UNI 11427:2015 Cuoio** - Criteri per la definizione delle caratteristiche di prestazione di cuoi a ridotto impatto ambientale
  - Requisiti minimi di un cuoio ecologico, ecopelle:

Sostanza	Metodo di prova	Requisiti
Coloranti azoici	UNI EN ISO 17234-1 e 2	≤ 30 mg/kg
Cromo esavalente	UNI EN ISO 17075	≤ 3 mg/kg
Formaldeide libera	UNI EN ISO 17226-1	≤ 150 mg/kg ≤ 75 mg/kg art. bambino
Pentaclorofenolo	UNI EN ISO 17070	≤ 1 mg/kg
Triclorofenoli	UNI EN ISO 17070	≤ 1 mg/kg
Metalli estraibili:		
Ni; Cd; Co; Pb	UNI EN ISO 17072-1	≤ 4; ≤ 1; ≤ 4; ≤ 3 mg/kg

# Sostenibilità: le iniziative legislative

## ➤ ECOLABEL UE footwear

DECISIONE (UE) 2016/1349: stabilisce i criteri ecologici per l'assegnazione del marchio di qualità ecologica dell'Unione europea (Ecolabel UE) alle calzature. Ecolabel UE è il marchio di qualità ecologica dell'Unione Europea che contraddistingue prodotti e servizi che pur garantendo elevati standard prestazionali sono caratterizzati da un ridotto impatto ambientale durante l'intero ciclo di vita.

# Sostenibilità: le iniziative legislative

## ➤ **Made Green in Italy**

Regolamento (pubblicato nel 2018) per l'attuazione dello schema nazionale volontario per la valutazione e la comunicazione dell'impronta ambientale dei prodotti. Previsto dal Collegato ambientale (Legge 28 dicembre 2015, n. 221) nel quadro delle iniziative di promozione della green economy, il Made Green in Italy rappresenta uno strumento per incrementare la competitività del sistema produttivo italiano nel contesto della crescente domanda di prodotti a elevata qualificazione ambientale sui mercati nazionali e internazionali.

## La sostenibilità attraverso gli schemi proprietari: PRSL e MRSL

I brand tengono in considerazione vari aspetti della sostenibilità, tra cui la tracciabilità delle materie prime, le buone pratiche tecnologiche, il benessere degli animali negli allevamenti, ma sicuramente l'aspetto più tangibile della loro attenzione al tema di sviluppa con le **PRSL** (Product Restricted Substances List), ovvero elenchi di sostanze di cui si chiede il controllo nel pellame.

La PRSL normalmente contiene sostanze già regolamentate per legge, ma con dei limiti spesso inferiori, ed anche sostanze non regolamentate in altro modo.

# La sostenibilità attraverso gli schemi proprietari: PRSL e MRSL

Nel 2011 sei grandi marchi di abbigliamento fondano ZDHC (Zero Discharge of Hazardous Chemicals). La missione della fondazione è progredire verso lo scarico zero di sostanze chimiche pericolose nella filiera del tessile, della pelle e della calzatura per migliorare l'ambiente e il benessere delle persone.

- ✓ Nel 2014 ZDHC pubblica le **MRSL 1.0** (Manufacturing Restricted Substances List)

La ZDHC MRSL stabilisce restrizioni sulle concentrazioni di tracce per sostanze chimiche proibite (11 famiglie di sostanze) che non sono usate intenzionalmente, ma possono essere trovate come contaminanti all'interno di una formulazione chimica commerciale.

- ✓ Nel 2015 ZDHC pubblica le **MRSL 1.1** specifiche per il cuoio.

Al momento fanno parte di ZDHC 29 marchi di abbigliamento, 89 affiliati della catena del valore e 18 associati

# Esempi di sostanze controllate nell'ambito della sostenibilità: alchilfenoli etossilati (APEO)

## ANNEX XVII TO REACH – Conditions of restriction

Restrictions on the manufacture, placing on the market and use of certain dangerous substances, mixtures and articles

Entry 46
(a) Nonylphenol $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$  CAS No 25154-52-3  EC No 246-672-0  (b) Nonylphenol ethoxylates $(C_2H_4O)_nC_{15}H_{24}O$
Conditions of restriction
Shall not be placed on the market, or used, as substances or in mixtures in concentrations equal to or greater than 0,1 % by weight for the following purposes:  (3) textiles and leather processing except: <ul style="list-style-type: none"><li>— processing with no release into waste water,</li><li>— systems with special treatment where the process water is pre-treated to remove the organic fraction completely prior to biological waste water treatment (degreasing of sheepskin);</li></ul>

➡ *Non c'è un limite diretto sul pellame (ma è una SVHC)*

# APEO - PRSL

## CNMI, 2017

Families of chemicals	Limit in the Articles			Analytical method (always refer to the latest version)
	Proactive		Advanced	
	Child (*)	Adult		
Alkylphenols Ethoxylated alkylphenols	Sum: ≤ 100 mg/kg	Sum: ≤ 100 mg/kg	N.D.	NP, OP: ISO 18857-1 NPEO, OPEO: Textile ISO/FDIS 18254; Leather ISO DIS 18218-1

## NIKE, 2018

CAS NO.	SUBSTANCE	NIKE LIMITS Maximum Allowable Concentration in Component	POTENTIAL USES Textile Processing for Apparel & Footwear	SUITABLE TEST METHOD Sample Preparation & Measurement
Various	Nonylphenol (NP), mixed isomers	Total: 100 ppm	APEOs can be used as or found in detergents, scouring agents, spinning oils, wetting agents, softeners, emulsifying/dispersing agents for dyes and prints, impregnating agents, de-gumming for silk production, dyes and pigment preparations, polyester padding and down/feather fillings.	Extraction: 1 g sample/20 mL THF, sonication for 60 minutes at 70°C  Analysis: EN ISO 18857-2
Various	Octylphenol (OP), mixed isomers			
Various	Nonylphenol Ethoxylates (NPEOs)	Total of NPEO/OPEO 100 ppm = Pass >100–250 ppm = Warning range; follow up required >250 ppm = Do not ship	APs may be used as intermediaries in the manufacture of APEOs and antioxidants used to protect or stabilize polymers. Biodegradation of APEOs into APs is the main source of APs in the environment.	Textile: EN ISO 18254-1:2016  Leather: EN ISO 18218-1:2015
Various	Octylphenol Ethoxylates (OPEOs)			

# APEO – PRSL

## VALENTINO S.p.A. – PRODUCT RSL (PRSL)

Version: 2017

Market: Global

User: Adult

Groups of Substances (individual substances are listed in Table A)	Limit Value (mg/kg)	Test Method <sup>2</sup>
<b>ALKYLPHENOLS (APs), ALKYLPHENOL ETHOXYLATES (APEOs)</b>		
NP* OP*	Usage ban n.d. ( $\leq 0,5$ )	ISO 18857-1; ISO/FDIS 18254; ISO/DIS 18218-1 (Leather)
NPEO* <sub>[3-18]</sub> OPEO* <sub>[3-18]</sub>	Usage ban n.d. ( $\leq 0,5$ )	
NPEO* <sub>[1-2]</sub> OPEO* <sub>[1-2]</sub>	Usage ban n.d. ( $\leq 1$ )	

# APEO - MRSL ZDHC

## Chapter 2: MRSL for Leather Processing

CAS No.	Substance	Group A: Raw Material and Finished Product Supplier Guidance	Group B: Chemical Supplier Commercial Formulation Limit
<b>Alkylphenol (AP) and Alkylphenol Ethoxylates (APEOs): including all isomers</b>			
104-40-5 11066-49-2 25154-52-3 84852-15-3	Nonylphenol (NP), mixed isomers	No intentional use	250 ppm
140-66-9 1806-26-4 27193-28-8	Octylphenol (OP), mixed isomers		250 ppm
9002-93-1 9036-19-5 68987-90-6	Octylphenol ethoxylates (OPEO)		500 ppm
9016-45-9 26027-38-3 37205-87-1 68412-54-4 127087-87-0	Nonylphenol ethoxylates (NPEO)		500 ppm

# APEO - Metodo di determinazione

## ➤ UNI EN ISO 18218-1: Cuoio - Determinazione di alchilfenoli etossilati - Parte 1: Metodo diretto

utilizza la cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC) con spettrometro di massa a triplo quadrupolo (MSMS)

Il metodo prevede di poter analizzare anche i prodotti chimici:

*Nota p.to 7.1:*

*Questo metodo può essere utilizzato anche per l'analisi degli **ausiliari di processo** del cuoio*

## ➤ UNI EN ISO 18218-2: Cuoio - Determinazione di alchilfenoli etossilati - Parte 2: Metodo indiretto

Utilizza l'HPLC (DAD o FLD) o la GC-MS e determina l'alchilfenolo rilasciato dopo scissione dell'APEO

Anche questo metodo può essere utilizzato per analizzare i prodotti chimici:

*p.To 1 SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE*

*...determinazione AP e APEO....nel cuoio e negli **ausiliari di processo***

# APEO - Metodo di determinazione

Il gruppo «Prodotti chimici» della Commissione UNI/CT 013 «Cuoio, pelli e pelletteria», nell'ambito della messa a punto di metodi per i chemicals, sta verificando l'effettiva applicabilità dei metodi UNI EN ISO 18218-1 e -2 sui prodotti chimici.

L'interlab organizzato ha evidenziato le seguenti criticità:

- Su matrici semplici (olio solfitato) funzionano bene entrambi i metodi dando risultati ripetibili e riproducibili
- Su matrici appena più complesse (tensioattivi) sorgono grosse differenze tra i risultati ottenuti, con il metodo indiretto che dà risultati migliori del diretto.

# APEO - Metodo di determinazione

Problema: estrazione degli APEO dalla matrice e sua rivelazione



I valori ottenuti sono inferiori rispetto a quelli reali



**Sottostima**

Soluzione: Elaborare una strategia analitica condivisa che tenga conto:

- Semplicità del metodo
- Utilizzo di apparecchiature facilmente disponibili
- Facilità di utilizzo
- **Ripetibilità e riproducibilità dei risultati ottenuti**

## Esempi di sostanze controllate nell'ambito della sostenibilità: Formaldeide

✓ REACH: al momento non c'è un limite specifico per il pellame.

✓ Per gli articoli di abbigliamento non in pelle:

COMMISSION REGULATION (EU) 2018/1513				
of 10 October 2018				
amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards certain substances classified as carcinogenic, mutagenic or toxic for reproduction (CMR), category 1A or 1B				
Substances	Index- No	CAS No	EC No	Concentration limit by weight
Formaldehyde	605-001-00-5	50-00-0	200-001-8	75 mg/kg



Entrerà in vigore il  
1 novembre 2020

✓ Cina, Giappone, Korea: è limitata per legge:

Bambino  $\leq 20$  mg/kg

Adulto, a contatto con la pelle  $\leq 75$  mg/kg

Adulto, non a contatto con la pelle  $\leq 300$  mg/kg

# Formaldeide - ECOLABEL

## DECISIONE (UE) 2016/1349 DELLA COMMISSIONE

del 5 agosto 2016

che stabilisce i criteri ecologici per l'assegnazione del marchio di qualità ecologica dell'Unione europea (Ecolabel UE) alle calzature

Applicabilità	Ambito di applicazione della restrizione	Valori limite	Verifica
g) Formaldeide			
Prodotto finito/cuoi e materiali tessili	La formaldeide libera e idrolizzata contenuta nei componenti della calzatura non può essere superiore ai seguenti limiti: <ul style="list-style-type: none"><li>— materiali tessili: &lt; 20 mg/kg;</li><li>— cuoio: &lt; 20 mg/kg (calzature per bambini); 75 mg/kg (fodere e sottopiedi); 100 mg/kg per le altre parti del prodotto.</li></ul>	Valori limite specificati	Valutazione e verifica: il richiedente o il fornitore dei materiali presenta una dichiarazione di conformità corroborata dai risultati di una relazione di prova secondo i seguenti metodi di prova: materiali tessili: EN ISO 14184-1; cuoio: EN ISO 17226-1.

# Formaldeide - PRSL

## CNMI

Families of chemicals	Limit in the Articles			Analytical method (always refer to the latest version)
	Proactive		Advanced	
	Child	Adult		
Formaldehyde	≤ 16 mg/kg	≤ 75 mg/kg ≤ 300 mg/kg no contact with the skin	≤ 16 mg/kg child ≤ 75 adult	Textile: ISO 14184-1; GB/T 2912.1 Leather: ISO 17226-1 e 2 - GB/T 19941 Wood: EN717-3

## AFIRM

CAS No.	Substance	Limits Raw Material & Finished Product	Potential Uses Textile Processing for Apparel & Footwear	Suitable Test Method Sample Preparation & Measurement
	Formaldeide +			
50-00-0	Formaldeide	Adults and children: 75 ppm Babies: 16 ppm	Used in textiles as an anti-creasing and anti-shrinking agent. It is also often used in polymeric resins. Although very rare in Apparel and Footwear, composite wood materials (such as particle board and plywood) must comply with existing California and forthcoming U.S. formaldehyde emission requirements (40 CFR 770). Suppliers are advised to refer to brand-specific requirements for these materials.	Textiles, wood, and paper: JIS L 1041-1988 A (Japan Law 112) or EN ISO 14184-1:2011 Leather: ISO 17226-2:2008 with ISO 17226-1:2008 confirmation method in case of interferences

# Formaldeide: metodo di determinazione

Metodi per determinare la formaldeide nel pellame:

➤ UNI EN ISO 17226-1

Cuoio - Determinazione chimica del contenuto di formaldeide - Parte 1: Metodo per cromatografia liquida ad alta risoluzione

➤ UNI EN ISO 17226-2

Cuoio - Determinazione chimica del contenuto di formaldeide - Parte 2: Metodo per analisi colorimetrica

➤ UNI EN ISO 17226-3

Cuoio - Determinazione chimica del contenuto di formaldeide - Parte 3:  
Determinazione delle emissioni di formaldeide dal cuoio

# Formaldeide: metodo di determinazione

Il metodo principale è:

UNI EN ISO 17226-1

Cuoio - Determinazione chimica del contenuto di formaldeide - Parte 1: Metodo per cromatografia liquida ad alta risoluzione

*p.To 1 SCOPO*

*Questo documento specifica un metodo per la determinazione della formaldeide libera e rilasciabile nei cuoi. Questo metodo, basato sull'HPLC, è selettivo e non sensibile agli estratti colorati e deve essere utilizzato per quantificazioni precise di formaldeide.*

*Il contenuto di formaldeide è dato dalla quantità di formaldeide libera e della formaldeide estratta attraverso l'idrolisi contenuta nell'estratto acquoso del cuoio sotto le condizioni standard.*

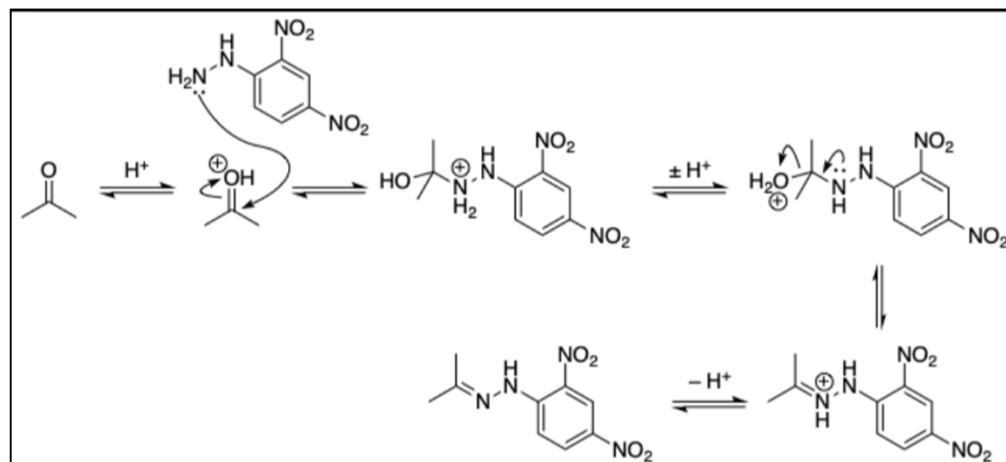
# Formaldeide: UNI EN ISO 17226-1

Condizioni di derivatizzazione per la determinazione all'HPLC:

Il metodo sfrutta la reazione tipica di caratterizzazione delle aldeidi

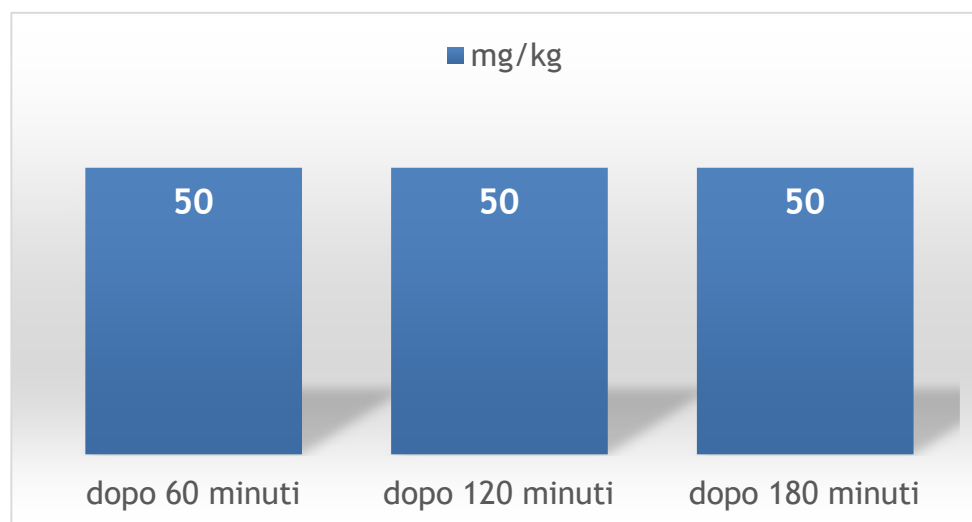
Un'aliquota della soluzione acquosa di estrazione della pelle viene fatta reagire con una soluzione in acido fosforico di 2,4-dinitrofenilidrazina (reattivo di Brady) a dare 2,4-dinitrofenilidrazzone, attraverso una addizione nucleofila acido-catalizzata. La soluzione ottenuta viene analizzata per quantificare l'idrazzone prodotto, utilizzando l'HPLC con rivelatore UV/visibile, dopo 60 minuti dall'aggiunta del reattivo ma non più tardi di 180 minuti.

Meccanismo di reazione:



# Formaldeide: UNI EN ISO 17226-1

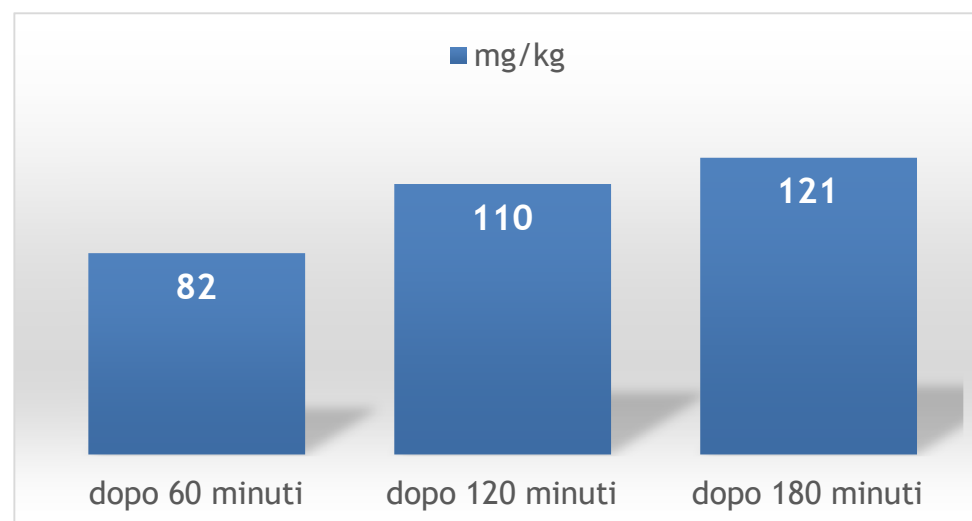
Risultati per una pelle conciata senza l'utilizzo di prodotti di condensazione a base di formaldeide (tannini sintetici, resine melamminiche, resine diciandammidiche):



Il valore sarà costante indipendentemente dal tempo

# Formaldeide: UNI EN ISO 17226-1

Risultati per un pelle conciata con prodotti commerciali di tannini sintetici, resine melamminiche, resine diciandiammidiche (caso reale):



Il valore riportato nel Rapporto di Prova dipenderà dal tempo trascorso dall'aggiunta del derivatizzante al momento della determinazione all'HPLC (pessime ripetibilità e riproducibilità)

# Formaldeide: UNI EN ISO 17226-1

**pH della reazione di derivatizzazione  $\approx 1$ :**

in queste condizioni estreme, che non corrispondono a condizioni di utilizzo del pellame, vengono attaccate le catene polimeriche delle resine e dei sintani



**Formazione di formaldeide artefatta** per alcune tipologie di cuoi

(artefatto chimico: qualcosa osservato in un'indagine scientifica o esperimento che non è naturalmente presente ma si verifica in seguito alla procedura preparativa o investigativa)



I valori ottenuti sono superiori rispetto a quelli reali



**Sovrastima**

# Formaldeide: UNI EN ISO 17226-1

La Commissione di normazione CEN/TC 289 Leather WG1 metodi chimici, sotto la spinta dei membri italiani, ha aperto la procedura per la revisione del metodo



SSIP (per l'Italia) e CTC per la Francia stanno svolgendo prove in parallelo per risolvere questo problema, per ottenere un metodo che dia risultati ripetibili, riproducibili, indipendenti dal tempo e che diano una stima reale della formaldeide contenuta o idrolizzabile nelle condizioni di utilizzo del cuoio



I risultati ottenuti saranno discussi all'interno della commissione nel prossimo mese di settembre

# Conclusioni

Il concetto di Sostenibilità si sostanzia attraverso la misura di grandezze reali che riguardano i consumi delle risorse, la produzione di rifiuti, il recupero dei sottoprodotti e degli scarti e le caratteristiche dei beni prodotti.

Nel corso della presentazione sono stati approfonditi alcuni aspetti che riguardano le caratteristiche eco-tossicologiche dei pellami, e come i limiti richiesti per le sostanze monitorate siano spesso diversi, nonostante facciano tutti riferimento allo stesso concetto di sostenibilità!

In particolare abbiamo visto che a volte anche i metodi ufficiali possono presentare delle criticità e risultare non pienamente attendibili. L'approccio scientifico richiede di avere costantemente una visione critica del proprio operato, degli strumenti e dei metodi che si utilizzano, al fine di cogliere eventuali problematiche e di porre le basi per la loro risoluzione.

*Grazie per l'attenzione*

t.gambicorti@ssip.it